



Estudio *in vitro* de la aleación Zr-2.5%Nb modificada por anodizado como potencial material para implantes permanentes

Autora: Maria Sol Lazarte

Directora: Dra. Silvia Cere Co-Directora: Dra. Maria Rosa Katunar

Ingeniería en Materiales-2019

División Electroquímica Aplicada, INTEMA-CONICET-UNMDP



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata. Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines. A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios

Esta obra está bajo una <u>Licencia Creative Commons Atribución</u>-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional.

Índice

Agradecimientos	4
1. Resumen	5
2. Objetivos	6
3. Introducción	7
3.1. Biomateriales	7
3.2. Aplicaciones de los biomateriales	9
3.3. Metales como biomateriales	11
3.3.1. Circonio como elemento	13
3.3.2. Niobio como elemento	14
3.3.3. Aleación Zr-2.5% Nb	14
3.4. Corrosión en metales	15
3.5. Ensayos in vitro e in vivo	17
3.6. Respuesta del cuerpo al implante	18
3.7. Tratamientos superficiales	20
3.7.1. Anodizado	21
3.8. Técnicas de caracterización de superficie	21
3.8.1. Determinación de color	21
3.8.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	22
3.8.3. Espectroscopía Raman	22
3.9. Técnicas electroquímicas	23
3.9.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	23
3.9.2. Curvas de polarización anódica	26
3.9.3. Mott-Schottky	27
4. Experimental	29
4.1. Electrodos	29
4.2. Soluciones	30
4.3. Anodizado	31
4.4. Técnicas de caracterización de superficie	32
4.4.1. Determinación de color	32
4.4.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	33
4.4.3. Espectroscopía Raman	33
4.5. Técnicas electroquímicas	33
4.5.1. Comportamiento electroquímico en bórax	34

UNMDP-Facultad de Ingeniería Proyecto Final Ingeniería en Materiales M. Sol Lazarte

4.5.2. Comportamiento electroquímico en SBF	35
5. Resultados y discusión	
5.1. Técnicas de caracterización de superficie	36
5.1.1. Determinación de color	
5.1.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	
5.1.3. Espectroscopía Raman	
5.2. Técnicas Electroquímicas	41
5.2.1. Comportamiento electroquímico en bórax	41
5.2.3. Comportamiento electroquímico en SBF	50
6. Impacto económico del proyecto	54
7. Conclusiones- Principales resultados	55
8. Trabajo a futuro	57
9. Referencias	

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecerles a Silvia Cere y Maria Rosa Katunar por darme esta oportunidad e incluirme en su grupo de trabajo. En esta etapa llena de retos, las chicas estuvieron siempre ahí para ayudarme, apoyarme, guiarme, preocupándose porque todo salga bien, siempre positivas y alentándome.

A todos los que forman parte del grupo Electroquímica Aplicada, por todas las veces que ante una duda o problema me aconsejaron y ayudaron de la mejor manera. Gracias por darme un lugar de trabajo y hacerme sentir cómoda.

A la gente del Laboratorio de Análisis de Imágenes, que me permitieron cumplir uno de los objetivos del trabajo.

A mis amigas de la vida y mis amigos de la facultad, con los que crecí a lo largo de todas las etapas, disfrutando de los momentos más lindos y superando los difíciles, siempre juntos. Agradezco tenerlos a todos en mi vida.

Por ultimo quiero agradecerle a mi familia; a mis dos hermanos, Lucas y Diego, que durante toda mi vida fueron mis dos guías, mis apoyos, preocupándose porque nunca me falte nada y porque hoy pudiera estar acá. A mi mamá, Rosita, la persona que más quiero en este mundo, la que me enseñó lo que es el esfuerzo, el amor, la que me dio todo en la vida y a la que más le agradezco por estar siempre conmigo. ¡Gracias!

1. Resumen

La resistencia mecánica de los metales, hacen adecuados a estos materiales para ser utilizados en aplicaciones estructurales como implantes ortopédicos, sin embargo, el principal problema de los metales y sus aleaciones es la corrosión y el desgaste que experimentan frente al fluido corporal. Este fenómeno, no solo genera una pérdida de la integridad mecánica del implante, sino además, liberación de iones y partículas al medio.

En el presente trabajo, se estudió la aleación Zr-2.5%Nb para ser utilizada como potencial material para la fabricación de implantes permanentes de uso biomédico. Para mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación y promover la oseointegración en un futuro, se anodizaron probetas en solución de ácido fosfórico (H_3PO_4) durante 60 minutos a los potenciales 30, 45, 60, 75 y 90 V.

Se caracterizaron las películas de óxido formadas por anodizado mediante las técnicas de análisis de imágenes, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido (SEM). Mediante estas técnicas se estudió el color, la morfología y las fases presentes en los films anódicos formados.

Por otro lado, con el objetivo de caracterizar la película de óxido formada y estudiar la resistencia a la corrosión, se realizaron ensayos electroquímicos en solución bórax y en solución fisiológica simulada (SBF).

De esta forma, se encontró que el anodizado es una técnica simple que puede ser utilizada para aumentar el espesor del óxido formado de manera natural en la superficie de la aleación Zr-2.5%Nb. Del análisis *in vitro* realizado en bórax y en solución fisiológica simulada, se pudo evidenciar la factibilidad del uso de Zr-2.5%Nb como potencial material para la fabricación de implantes, ya que, los óxidos superficiales formados a partir del anodizado a distintos potenciales, aumentaron la resistencia a la corrosión de la aleación.

2. Objetivos

Como objetivo general del presente trabajo, se propone la modificación superficial de la aleación Zr-2.5%Nb como potencial material para la fabricación de implantes oseointegrables en el área biomédica. Se plantea el desarrollo de un proceso de anodizado a bajos potenciales que, llevado a cabo sobre la superficie del material, produzca las mejores condiciones que conlleven a una rápida oseointegración y una baja liberación de iones al medio biológico.

Como objetivo específico se propone caracterizar los óxidos obtenidos a diferentes potenciales de anodizado (30, 45, 60, 75 y 90 V) a través de técnicas de caracterización de superficie, y relacionarlas con el comportamiento electroquímico de los mismos en solución que simule el medio biológico a 37 °C.

3. Introducción

3.1. Biomateriales

El concepto de biomaterial ha evolucionado con el tiempo, aunque la definición más utilizada establece que, "un biomaterial es un material utilizado como dispositivo biomédico para interactuar con sistemas biológicos". Un biomaterial es un material sintético o natural modificado, utilizado como un todo o parte de un sistema, destinado a evaluar, tratar, regenerar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo humano. Con el avance tecnológico, las demandas sociales y el aumento de la esperanza de vida, el campo de los biomateriales ha crecido considerablemente, aumentando las exigencias de los mismos. Los biomateriales de carácter permanente además deben cumplir los siguientes requisitos [1]:

- Ser biocompatible, es decir, capaz de generar una respuesta apropiada en el huésped frente a una situación específica.
- No ser tóxico, ni cancerígeno.
- Resistente a la corrosión, manteniendo su estabilidad estructural y baja eliminación de productos de corrosión al cuerpo humano.
- Presentar una resistencia mecánica adecuada, capaz de resistir cargas mecánicas acorde a las necesidades del cuerpo humano.
- Poseer densidad, peso, forma y tamaño adecuados.
- Reproducible y fácil de fabricar.
- Dependiendo del tipo de aplicación buscada, no solo ser capaz de reemplazar sino además de reparar y regenerar tejido.

Existen diferentes clasificaciones para los materiales, en función de la interacción entre el mismo y el tejido que se encuentra alrededor [2]:

- Casi inertes: ningún material es completamente inerte ya que todos producen una respuesta en los tejidos vivos, sin embargo, aquellos biomateriales que no sufren un cambio químico considerable a largo plazo al estar en contacto con el medio biológico son considerados como biomateriales inertes. Al ser implantados en el cuerpo, desarrollan un tejido fibroso que encapsula al implante como mecanismo protector.
- Bioactivo: en este caso, el material se une de manera directa al tejido preexistente mediante la formación de tejido nuevo. La respuesta del material dependerá de la química y la topografía de la superficie, así como también del medio biológico en el que se encuentra. Este tipo de materiales tienen la ventaja

de presentar una unión natural con el tejido huésped que evita el uso de agentes de fijación o de la utilización de sistemas cementados [3].

• Biodegradable: un material biodegradable puede disolverse y absorberse gradualmente luego de la implantación. Existen casos donde, dependiendo del tipo de lesión, la zona afectada, la edad del paciente, entre otros factores, es posible utilizar una aleación biodegradable que tiene como ventaja principal evitar una segunda intervención quirúrgica y todos los riesgos y gastos económicos que ello conlleva.

La primera generación de biomateriales, fue constituida por materiales utilizados en la industria, con propiedades capaces de reemplazar las del tejido pre-existente con una respuesta tóxica mínima. Los materiales fueron diseñados de forma tal de cumplir los mínimos requerimientos de funcionalidad y reduciendo la respuesta inmune a un cuerpo extraño. Con el tiempo surgen los biomateriales de segunda generación, materiales biocompatibles y biodegradables capaces de interactuar con el medio biológico generando un enlazamiento entre el tejido y el implante o en el caso de los biodegradables, degradándose en condiciones apropiadas. La tercera generación, corresponde a materiales diseñados para estimular respuestas celulares a nivel molecular, avance que fue posible gracias al desarrollo de la ingeniería de tejidos y a la medicina regenerativa [4]. En la Figura 1 se observan algunos ejemplos de aplicaciones donde se utilizan biomateriales.



Figura 1. Aplicaciones de los biomateriales en distintas partes del cuerpo humano [5].

3.2. Aplicaciones de los biomateriales

Las demandas sociales y los avances en la tecnología han hecho que el campo de aplicación de los biomateriales crezca a lo largo del tiempo, siendo los principales:

- 1. Ortopedia: los biomateriales se utilizan en cirugía ortopédica y traumatológica desde hace siglos. Los metales se usan para promover la osteosíntesis, las cerámicas como superficies de fricción o de osteoconducción y, por último, los polímeros en numerosas aplicaciones [6]. Existen diversas enfermedades que afectan la estructura de las articulaciones de cadera, rodilla, hombro, etc, generando dolor e inmovilidad. El desarrollo de la anestesia, antisépticos y antibióticos ha hecho posible el remplazo parcial y total de dichas articulaciones por diversos materiales. Las aplicaciones en el campo de la ortopedia son las que nos competen en el presente trabajo.
- 2. Aplicaciones cardiovasculares: múltiples alteraciones a nivel estructural y funcional del corazón y del sistema vascular traen como consecuencia disfunciones en la acción circulatoria. Dependiendo de la severidad de la lesión, llega a ser necesario el reemplazo o la intervención sobre algunas estructuras por medio de diferentes materiales que pueden ser de tipo biológico o sintético.

- 3. Oftalmología: en el campo oftalmológico, se utilizan polímeros como polimetilmetacrilato, elastómeros y silicona para la fabricación de lentes intraoculares y en el tratamiento de enfermedades que generan deterioro en la visión.
- 4. Odontología: en el ámbito de la odontología se emplean biomateriales para aplicaciones en ortodoncia, para prevenir el desplazamiento de la dentadura, en la construcción de puentes dentales, coronas y en la fabricación de implantes y prótesis.
- 5. Ingeniería de tejidos: la ingeniería de tejidos utiliza los principios que rigen el trasplante de células, las ciencias aplicadas y la ingeniería, todo ello orientado hacia el desarrollo de sustitutos biológicos que permitan restablecer o mantener la función normal de un órgano o tejido. Así, por ejemplo, se encarga de desarrollar biomateriales, como puede ser una matriz de soporte extracelular artificial, que reemplace a la natural y que provea un espacio tridimensional para que las células puedan formar el nuevo tejido con su apropiada estructura y función. La matriz debe proveer las condiciones y el ambiente para que pueda ocurrir una adecuada regulación a nivel celular (adhesión, migración, proliferación y diferenciación), así como la adecuada liberación de factores y moléculas bioactivas [7].

En la Tabla 1 se resumen los principales materiales utilizados como biomateriales con sus respectivas ventajas, desventajas, así como también algunas de las aplicaciones.

UNMDP-Facultad de Ingeniería Proyecto Final Ingeniería en Materiales M. Sol Lazarte

Material	Ventajas Desventajas		Aplicaciones	
Metales	Elevada resistencia mecánica, a la fractura y al impacto, elevado módulo elástico y límite de elasticidad.	Corrosión en soluciones fisiológicas, elevada densidad.	Prótesis, reemplazo de articulaciones y huesos largos, dispositivos de fijación como tornillos, clavos, placas.	
Polímeros	Elasticidad, fáciles de fabricar, baja densidad.	Baja resistencia mecánica, degradación con el tiempo (en algunos casos).	Ingeniería de tejidos, suturas, válvulas cardiacas, implantes mamarios, lentes intraoculares, catéteres, liberación controlada de drogas.	
Cerámicos	Resistencia al desgaste y a la corrosión, inertes, bioactivos.	Elevada densidad, baja resistencia a la tracción y al impacto.	Cabeza femoral, coronas dentales, scaffolds.	
Compuestos	Resistentes a la corrosión, buena combinación de propiedades mecánicas y densidad.	Procesamiento complejo.	Válvulas cardiacas, marcapasos, uniones óseas, ligamentos.	

 Tabla1. Clasificación de los biomateriales según su naturaleza, ventajas, desventajas y principales

 aplicaciones [7].

3.3. Metales como biomateriales

Los metales son los más adecuados para aquellas aplicaciones en donde el material está sometido a cargas, debido a que poseen una buena combinación de resistencia mecánica y a la fractura. Dentro de las aplicaciones más importantes de los metales se encuentran las prótesis, en reemplazo de articulaciones, huesos largos y placas de cráneo, dispositivos (tornillos) de fijación, que estabilizan determinadas fracturas y prótesis dentales.

Los implantes metálicos pueden ser permanentes o biodegradables y su elección dependerá del tipo de fractura, funcionalidad futura, de la zona afectada, la edad del paciente,

entre otros factores. Los metales comúnmente utilizados como implantes permanentes son el acero inoxidable, aleaciones de cromo/cobalto, el titanio, el circonio, el tantalio y las aleaciones de los anteriores. Por otra parte, como implantes biodegradables se utilizan aleaciones base magnesio y aleaciones base hierro. A continuación, se resumen las principales características de algunas de las aleaciones utilizadas como biomateriales [8]:

- Acero inoxidable 316L: es un acero inoxidable de cromo níquel austenítico que contiene molibdeno. El molibdeno aumenta la resistencia a la corrosión por picado en medios con cloruros y la resistencia a temperaturas elevadas. El níquel sirve para estabilizar la fase austenítica a temperatura ambiente y mejorar la corrosión. El acero 316L es una variante del acero inoxidable 316 y se desarrolló en los años 50 mediante la reducción del contenido máximo de carbono de 0.08 % a 0.03 % para reducir procesos de corrosión. El 316L es el acero inoxidable más utilizado para la fabricación de implantes, aunque también es utilizado para stents, válvulas cardiacas y en ortodoncia.
- 2. CrCoMo: en esta aleación, el molibdeno es agregado para reducir el tamaño de grano y generar mejores propiedades mecánicas. Las ventajas que tienen este tipo de aleaciones es la resistencia al desgaste, a la corrosión y su elevada dureza. Sin embargo, el cobalto es tóxico en medios fisiológicos e inhibe la síntesis del colágeno tipo I. Otra desventaja es el fenómeno de *stress shielding* producido por la diferencia de modulo elástico entre este tipo de aleación y el módulo elástico del hueso.
- 3. CoNiCrMo: esta aleación, tiene una resistencia a la fatiga y a la tracción elevada lo que la hace adecuada en aplicaciones que se requiera elevada vida útil como lo es en el caso de los vástagos para prótesis de cadera. Las aleaciones de cromo cobalto además son utilizadas en prótesis dentales, placas de fijación ortopédica y válvulas cardiacas artificiales.
- 4. Ti6Al4V: los aleantes presentes en esta aleación estabilizan las diferentes fases cristalográficas del titanio y permiten el control de las propiedades mecánicas. El aluminio estabiliza la estructura α (dúctil y soldable pero no apta para tratamientos térmicos), y el vanadio estabiliza la fase β a temperatura ambiente (dura pero frágil, esta fase permite tratar a la aleación térmicamente). Es la más utilizada entre todas las aleaciones de titanio para fabricar prótesis que requieran una permanencia larga o definitiva. Esta aleación posee una baja densidad, elevada tenacidad y resistencia a altas temperaturas. La formación de una capa de óxido protectora en presencia de un medio hace a esta aleación

resistente a la corrosión. Algunas de las desventajas de las aleaciones de titanio, son la menor resistencia mecánica que presentan en comparación con otros metales, y la tendencia a formar partículas en contacto deslizante consigo mismo u otro metal. Las aplicaciones más comunes de esta aleación son stents, marcapasos, implantes dentales y vástago de cadera.

- 5. Nitinol: aleación de titanio y níquel con memoria de forma, que debe sus propiedades a una transición de fase entre una estructura de austenítica (dúctil y maleable) y otra martensítica (dura y frágil). Se utiliza comúnmente para stents, materiales superelásticos y en ortodoncia.
- 6. Aleaciones de magnesio: el Mg y sus aleaciones son estudiadas desde hace varios años para su aplicación como implantes biodegradables, con las ventajas que ello implica. El módulo elástico de las aleaciones de magnesio es similar al del hueso, lo que evita el fenómeno de *stress shielding*. Sin embargo, la principal desventaja de este material es que la degradación de estas aleaciones viene acompañada de la liberación de hidrógeno próxima a la región del implante, la cual debe ser controlada exhaustivamente por los riesgos que ello conlleva.

3.3.1. Circonio como elemento

El circonio (Zr) es un elemento químico con un numero atómico 40 y peso atómico 91.224 g/mol. Es un metal de transición de estructura hexagonal, de densidad de 6.49 g/ cm³ a 20 °C y punto de fusion alrededor de los 1855 °C [9]. El circonio es uno de los metales más abundantes y se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre, encontrándose principalmente en los minerales circón (ZrSiO₄) y badaleyita (ZrO₂). Debido a su bajo potencial eléctrico, termodinámicamente es inestable en medios con oxígeno, por lo que no se lo encuentra en la naturaleza como metal.

El circonio junto con otros metales como el titanio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio y aluminio forman parte del grupo denominado "metales válvula", capaces de formar una película protectora, densa y aislante denominada óxido nativo cuando entran en contacto con oxígeno o un medio oxigenado [10]. El circonio presenta buena resistencia a la corrosión por álcalis, ácidos y electrolitos acuosos, combinado además con una buena resistencia mecánica convirtiéndolo en un candidato para aplicaciones biomédicas.

A temperatura ambiente, el circonio se pasiva en contacto con oxígeno, formándose una película nanométrica de óxido nativo. El óxido conocido como circona o circonia (ZrO_2) , es un cerámico duro, con alta resistencia al desgaste y elevado módulo elástico. Como resultado se

obtiene un material formado por un seno metálico dúctil y una superficie cerámica dura, lo que disminuye el riesgo de fractura del material [11].

El circonio es muy utilizado en compuestos para la industria cerámica, en refractarios, vidriados, arenas abrasivas, componentes de la cerámica eléctrica, entre otros [9]. Otras de las aplicaciones donde se utiliza el circonio y sus aleaciones es en la industria nuclear para la fabricación de reactores, siendo las aleaciones más utilizadas el Zr-2.5%Nb, Zicaloy-2 (Zry-2) y el Zircaloy-4 (Zry-4).

3.3.2. Niobio como elemento

El niobio (Nb) es un elemento químico con numero atómico 41, peso atómico 92.906 g/mol y densidad 8.57 g/cm³ [9]. Es un metal de transición gris, dúctil y poco abundante que suele encontrarse en la naturaleza en minerales de columbita. Su estructura es cristalina y sus propiedades físicas y químicas lo hacen muy parecido al tantalio.

Es inerte a los ácidos y al agua a temperatura ambiente, pero es atacado por ácidos calientes y concentrados. Se oxida lentamente en solución alcalina y reacciona en presencia de oxígeno, carbono, halógenos, nitrógeno, azufre, entre otros.

El niobio es utilizado como aleante en algunos aceros inoxidables y otras aleaciones no ferrosas, aumentando la resistencia mecánica de las mismas, por lo que se lo utiliza a menudo en la construcción de tuberías. Otras de las aplicaciones de este elemento es en imanes superconductores, ya que se convierte en superconductor a temperaturas criogénicas. También es utilizado en la industria óptica y nuclear. Por otra parte, la combinación de circonio y niobio, podría resultar interesante para desarrollar una estructura que combine una alta resistencia a la corrosión, al desgaste y continúe teniendo buenas propiedades mecánicas, las cuales son necesarias para futuras aplicaciones en el campo de la ortopedia.

3.3.3. Aleación Zr-2.5%Nb

El circonio y sus aleaciones son considerados potenciales materiales para su uso como implantes permanentes debido a los resultados preliminares obtenidos en estudios *in vivo* e *in vitro* [12]. La buena performance de estos materiales, se atribuye a la formación de una película de óxido sobre la superficie. El óxido nativo disminuye la velocidad de corrosión del implante y además reduce la tasa de liberación de iones al medio biológico, los cuales pueden generar reacciones tóxicas (alérgicas) en los tejidos circundantes, comprometiendo la integridad mecánica del implante [13].

Otra de las ventajas que tienen este tipo de aleaciones es la densidad y facilidad de conformado, en comparación con otros materiales comúnmente utilizados en implantes, como por ejemplo el acero inoxidable y aleaciones de cromo, níquel, cobalto, entre otras.

En particular, el empleo de Zr-2.5%Nb en implantes es una alternativa factible económicamente en Argentina dada la existencia de material proveniente de rezagos de la fabricación de elementos de los reactores nucleares de potencia, que se produce en empresas relacionadas con la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

El niobio, es uno de los principales aleantes del circonio, afectando significativamente la estructura del mismo [14]. Existen estudios que han demostrado que la resistencia a la tracción y estabilidad del estado pasivado en aleaciones Zr-x%Nb aumenta con el agregado de niobio [15]. La combinación de una superficie cerámica (circona) y un interior metálico ofrece una mayor resistencia a la fractura [14]. La biocompatibilidad de la circona es otro punto a favor, ya que implica la integración entre el material implantado y los tejidos adyacentes, sin encapsulación fibrosa. Estudios previos sobre aleaciones de titanio (Ti-13%Nb-13%Zr y Ti-35%Zr-10%Nb), mostraron que el agregado de aleantes como el circonio y niobio, aumentaron la resistencia a la corrosión y la biocompatibilidad en comparación con otras aleaciones titanio (Ti-6%Al-4%V). Se observó, además, una menor liberación de iones metálicos al medio durante la pasivación debido a la menor solubilidad que presentan el circonio y el niobio en comparación al aluminio y vanadio [16].

La aleación de Zr-2.5% Nb con tratamiento hidrotermal, ha sido utilizada en reemplazos totales de rodilla con la marca Oxynium® por su alta resistencia a fricción. Existen también estudios comparativos relacionados con el uso de Zr-2.5% Nb con una aleación de cromo cobalto en cabezas femorales obteniéndose para el caso de la aleación de circonio una menor tasa de desgaste del inserto acetabular de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMPE), lo que implica un aumento en la vida del implante [17] [18].

3.4. Corrosión en metales

Las principales ventajas de los metales son la alta resistencia mecánica, la ductilidad, el elevado módulo elástico y límite de elasticidad, pudiendo soportar grandes cargas sin llevar a grandes deformaciones y cambios dimensionales permanentes. Sin embargo, el principal problema que afecta a la mayoría de los metales y sus aleaciones es el desgaste y la corrosión, que provocan la liberación de iones y partículas metálicas al medio. La liberación de dichos productos, puede provocar efectos nocivos para la salud del paciente, teniendo en última instancia que remover el implante metálico [19-21].

La corrosión es la degradación que experimentan los metales por reacciones electroquímicas que ocurren entre el material y el medio que lo rodea. El proceso de corrosión electroquímica es el resultado de la formación de una celda electroquímica constituida por el ánodo (donde el metal se oxida), el cátodo (donde se produce la reducción o captación de electrones liberados por la reacción anódica) y el electrolito donde se produce el transporte

iónico. Es decir, que la corrosión es un proceso que involucra la transferencia de carga o de electrones entre dos electrodos inmersos en una solución. Puede ocurrir que ambas reacciones rédox ocurran en un mismo metal, entre dos puntos en donde existe una diferencia de potencial. La corrosión pareciera ser inevitable, ya que las especies alcanzan un estado de mínima energía, por lo que el objetivo es controlar la velocidad de corrosión de los metales, para que cumplan con la prestación para la que fueron diseñados, sin perder su integridad mecánica antes de tiempo.

En presencia de una solución acuosa la superficie alcanza el potencial de corrosión, Ecorr, en donde las velocidades de oxidación y reducción de signos opuestos se anulan por lo que no se puede detectar una corriente neta. Para registrar la corriente que circula, es necesario sacar el sistema del equilibrio desplazando al potencial de corrosión algunos mV en oxidación o reducción, fenómeno que se conoce como polarización.

En la Figura 2 puede observarse una curva de polarización de un metal capaz de pasivarse. A medida que el potencial superficial aumenta hasta un valor E, la velocidad de la reacción anódica aumenta. La polarización anódica se define como $\varepsilon = E - \text{Ecorr.}$



Figura 2. Curva de polarización de un metal pasivo.

Otro punto importante en la Figura 2 es el potencial de pasivación, Epp, donde se observa que, por encima de este potencial, la densidad de corriente disminuye. Este fenómeno, característico en muchos metales y aleaciones, se conoce como pasivación, e involucra la formación de una película delgada de óxido que actúa como barrera de la disolución del metal.

El film pasivo puede romperse y su ruptura puede generar puntos de corrosión localizada, en donde la velocidad de corrosión aumenta considerablemente al tratarse de un área pequeña [22].

En términos generales, los procesos de corrosión pueden clasificarse según la forma en corrosión uniforme y corrosión localizada. En el caso de la corrosión uniforme, la superficie del metal se disuelve de manera homogénea, a diferencia de la corrosión localizada, donde el metal se degrada en zonas puntuales de manera heterogénea. Este tipo de fenómenos suele ocurrir en defectos o heterogeneidades, y a pesar de que el material disuelto sea poco, el daño ocasionado es muy grande.

Los fluidos extracelulares del cuerpo humano son considerados como una disolución acuosa de oxígeno y diversas sales inorgánicas (NaCl, MgCl₂, KCl), glucosa, etc, con un pH de 7.4. Se trata por lo tanto, de un medio agresivo que contiene alto contenido de iones cloruro que pueden atacar la película pasiva formada sobre la superficie de los metales. Este ataque en áreas pequeñas, genera la formación de cavidades en la película protectora provocando la liberación de iones metálicos al medio. La degradación del implante metálico no solo trae como consecuencia la liberación de productos de corrosión, como se dijo antes, sino también una disminución de la integridad estructural. La liberación de iones metálicos tiene asociada una toxicidad potencial, pero aún en los metales aceptados como biomateriales, es el fenómeno de corrosión el que controla la concentración de iones existentes en el medio y por ende la inocuidad del material. La biocompatibilidad del implante estará claramente influenciada por la resistencia a la corrosión.

Una vez implantado el metal, en presencia de una solución acuosa, ocurre corrosión de la superficie mediante mecanismos específicos de cada par metal/medio. La resistencia a la corrosión *in vitro*, dependerá del tipo de medio donde se mida y de las condiciones de flujo, sin embargo, la respuesta que se obtenga en los ensayos *in vivo* puede llegar a ser muy diferente, debido a la dificultad de simular adecuadamente el entorno biológico.

3.5. Ensayos in vitro e in vivo

En el pasado, los biomateriales tenían como único requisito, no generar toxicidad en el cuerpo. Sin embargo, en la actualidad las exigencias han ido aumentado, y están fuertemente relacionadas con el concepto de biocompatibilidad, lo que involucra diferentes aspectos, además que el grado de toxicidad sea el menor esperado. Es sabido ampliamente que factores químicos y electroquímicos, superficiales y mecánicos influyen en la estabilidad del biomaterial tanto a corto como a largo plazo [23].

Para determinar la biocompatibilidad de un material se realizan en una primera medida ensayos que evalúen la respuesta del mismo en entornos que simulan el medio biológico, como es el caso de la SBF (por sus siglas en inglés, Simulated Body Fluid), la HBSS (Hanks´ Balanced Salt Solution) o PBS (Phosphate Buffered Saline).

Para los implantes óseos permanentes se debe promover la oseointegración del material a implantar estimulando los procesos de osteogénesis y osteoinducción. La oseointegración es la conexión funcional y estructural directa entre el hueso y la superficie del implante capaz de soportar carga [24] [25]. Los fenómenos de osteogénesis y osteoinducción involucran la formación de hueso nuevo por medio de células ostoeogénicas y la formación de tejido óseo nuevo desde la diferenciación y estimulación de células mesenquimales mediado por proteínas inespecíficas a células de linaje óseo. A nivel biológico, los estudios deben llevarse a cabo en primera medida en cultivos celulares, los cuales permitirán evaluar la citotoxicidad de los materiales en estudio, analizando cómo las características superficiales afectan fuertemente la respuesta a nivel celular, principalmente en los procesos de adhesión, proliferación y morfología celular. Aquellos biomateriales que superen esta primera etapa, es decir, que muestren no ser tóxicos para las células y promuevan dichos procesos, pasaran a ser evaluados en ensayos con un modelo animal (ensayos *in vivo*).

En los ensayos *in vivo*, el potencial biomaterial es implantado en animales de experimentación. El modelo de implantación a seleccionar y el tiempo de análisis, dependerá fuertemente del futuro campo de aplicación del material en estudio. En esta etapa de estudio, las variables a tener en cuenta aumentan, ya que la respuesta a nivel fisiológico es sumamente compleja.

3.6. Respuesta del cuerpo al implante

Las características a nivel de la interface tejido-material afectan fuertemente el correcto desempeño del biomaterial. Estudios *in vitro* de adhesión y proliferación celular sobre diferentes materiales, ha demostrado que los sistemas biológicos tienen la habilidad de reconocer diferencias superficiales incluso sutiles. Está reportado que la mojabilidad, la energía superficial, rugosidad, textura, composición química, carga superficial y morfología son propiedades de la superficie que afectan fuertemente la respuesta celular [26].

Distintos eventos ocurren alrededor del biomaterial al ser implantado en el cuerpo humano:

 En los primeros nanosegundos, son las moléculas de agua las que interaccionan con la superficie del implante, formando una mono-capa o una bi-capa, como se observa en la Figura 3a. La interacción de las moléculas de agua con la superficie dependerá principalmente de la mojabilidad de la misma. En el caso de una superficie hidrofílica, se observa una fuerte adherencia de moléculas de H_2O . En cambio, frente a una superficie hidrofóbica, las moléculas de agua presentarán una débil adherencia a la superficie.

- 2. En la segunda etapa se forma una doble-capa compuesta por iones hidratados presentes en el medio biológico (Figura 3b). La extensión de la doble capa dependerá de las características electroestáticas, de la posibilidad de formar uniones estables entre la superficie del implante y el medio.
- 3. En la tercera etapa, proteínas provenientes de la matriz extracelular se absorben y de-sorben en la superficie (Figura 3d). Las propiedades de la superficie determinan la correcta conformación y orientación de dichas proteínas.
- 4. En esta etapa, ocurre la interacción celular con el implante a través de la capa de proteínas absorbidas (Figura 3e), por lo que dependerá del tipo de proteínas y la conformación de las mismas. En esta etapa juega además un rol importante la liberación de iones y la topografía del material en estudio. La liberación de iones puede ser un factor positivo si se trata de iones fosfato o calcio que favorecen los procesos celulares y por consiguiente los procesos de mineralización siguientes, sin embargo, en el caso de los metales la liberación de iones por la corrosión puede generar respuestas no favorables. La adhesión, migración y diferenciación celular ocurre en los días siguientes a la implantación. El resultado final de la interacción puede ser la integración del implante o bien la encapsulación del mismo en una capa fibrosa y posiblemente esto lleve a la falla y consecuente necesidad de remover el implante.



Figura 3. Secuencia de eventos que ocurren al implantar un biomaterial en el cuerpo humano.

3.7. Tratamientos superficiales

A partir de la importancia de controlar las propiedades físicas, químicas y topográficas de las superficies de los implantes, se han desarrollado con el tiempo una gran cantidad de técnicas y metodologías de modificación superficial, que varían desde métodos de limpieza, hasta técnicas que involucran la deposición de películas sobre la superficie del implante.

Con el fin de obtener una superficie bioactiva que favorezca los procesos biológicos, es decir, con una reactividad química controlada, cambiante en el tiempo y que sufra reacciones químicas que favorezcan algún proceso biológico, se utilizan dos grandes aproximaciones [27] [28]; por un lado el uso de materiales cerámicos como recubrimientos, siendo los más utilizados en aplicaciones biomédicas, el fosfato de calcio, los bio-vidrios y los vidrios cerámicos, los cuales mejoran el crecimiento óseo en torno al implante; por otra parte, se llevan adelante modificaciones a nivel de la superficie y/o topografía del material en estudio para promover la bioactividad.

La variedad de técnicas reportadas para estimular la bioactividad en la bibliografía es sumamente amplia, por lo que en el presente proyecto nos centraremos en abordar la técnica electroquímica de anodizado como modificación superficial [14-19].

3.7.1. Anodizado

Algunos metales y aleaciones, en contacto con el medio biológico, son capaces de producir una capa superficial protectora formada por los productos de la reacción entre el material con el medio, inhibiendo reacciones adicionales. Dicho fenómeno se conoce como pasivación, y es de gran importancia en corrosión, ya que el óxido natural formado protege al metal.

El anodizado es una técnica electroquímica utilizada para aumentar el espesor de la película de óxido, formada naturalmente sobre la superficie del metal. El óxido nativo suele ser poroso, pudiendo absorberse especies agresivas, por lo que el proceso de anodizado sirve como sellado. Algunas de las ventajas que tiene este tipo de técnica es que es un método simple, aplicable a todo tipo de geometría y tamaño de la pieza, cuyo propósito de aplicación sobre un metal varía desde fines estéticos (darle color), hasta funcionales.

El material a ser tratado actúa en el proceso de anodizado como ánodo, donde un flujo de corriente es forzado en el sentido del contra-electrodo oxidando el ánodo. Resulta importante para garantizar una buena performance del material, poder controlar el espesor, la morfología y la porosidad del film de óxido generado [12] [28]. La estructura y características de la capa anodizada pueden modificarse en función de los siguientes parámetros:

- Naturaleza del electrolito.
- Composición.
- Temperatura del electrolito.
- Tiempo de tratamiento.
- Voltaje de aplicación.

3.8. Técnicas de caracterización de superficie

Con el objetivo de caracterizar la morfología, fases y elementos químicos presentes en los óxidos obtenidos a diferentes potenciales de anodizado sobre la superficie de Zr-2.5%Nb, se utilizaron diversas técnicas de caracterización de superficie que se describen a continuación.

3.8.1. Determinación de color

El anodizado de los electrodos a distintos potenciales resulta en la formación de películas de óxido de distintos espesores y de apariencia homogénea y color característico. Al

variar el espesor de la película de óxido con el potencial, se puede establecer una relación entre el color del film con el potencial de anodizado. El color es el resultado de un fenómeno de interferencia producto de la reflexión de la luz blanca, donde para cada espesor de película y para cada índice de refracción existe un número máximo de interferencias a una determinada longitud de onda que da como resultado el color característico.

La técnica de determinación de color obtenida digitalmente, permite obtener los valores de RGB (rojo, verde y azul, según sus nombres en inglés) de la muestra analizada y tiene dos objetivos:

- ✓ Caracterizar el color de la película anódica en función del potencial de anodizado.
- ✓ Determinar la repetitividad del color de los óxidos crecidos en idénticas condiciones, con el objetivo de proveer un método rápido y sencillo para verificar la calidad del óxido formado.

3.8.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

A partir de la microscopia electrónica de barrido o SEM, pueden obtenerse imágenes de alta resolución de la superficie a estudiar. El SEM utiliza un haz de electrones que permite observar y caracterizar la superficie de sólidos orgánicos e inorgánicos. Una de las ventajas con la que cuenta esta técnica es la profundidad de campo y que no requiere una compleja preparación de la muestra.

Las imágenes obtenidas del SEM nos brindan información de la morfología del óxido y los defectos presentes, pudiendo hacer un análisis de la influencia del potencial de anodizado utilizado.

3.8.3. Espectroscopía Raman

El principio del funcionamiento de esta técnica se basa en el análisis del espectro de emisión de fotones de las moléculas de un material, excitadas mediante una luz láser monocromática. Parte de la luz es dispersada inelásticamente, experimentando cambios de frecuencia característicos del material a analizar e independientes de la luz incidente. El desplazamiento, da información sobre los modos vibracionales del sistema (vibracionales, rotatorios, entre otros de baja frecuencia). En la Figura 4 se observa un esquema general de un equipo de espectroscopía Raman.



Figura 4. Esquema general de un equipo de espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman tiene como ventaja que es una técnica no destructiva, es decir que no altera la superficie a estudiar y no requiere un tratamiento previo de la misma. Puede obtenerse información no solo de la composición y cristalinidad, sino también, de la temperatura y tensiones mecánicas. Cabe destacar, que puede utilizarse en el estudio muestras sólidas, liquidas y gaseosas [29].

La información obtenida de esta técnica es representada en un gráfico de intensidad en función del corrimiento Raman. La intensidad que se obtiene es función de la cantidad de materia, de la potencia del haz y de la frecuencia de la luz incidente. El corrimiento Raman expresado en cm⁻¹ es característico de cada material y da información de las vibraciones de los enlaces que componen la muestra.

3.9. Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas se utilizan para estudiar la naturaleza electroquímica del óxido formado y la resistencia a la corrosión de un material en un determinado medio. Las técnicas utilizadas para estos estudios y que se presentan en este trabajo son el ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), curvas de polarización anódica y Mott-Schottky.

3.9.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica, es una técnica no destructiva que evalúa la respuesta del electrodo de trabajo cuando se lo somete a variaciones de corriente alterna de frecuencia variable en el entorno del potencial de corrosión. Con ella se pueden estudiar la respuesta de los óxidos formados sobre la superficie del material y los parámetros que la caracterizan [30].

La impedancia Z (w) puede expresarse con una expresión análoga a la Ley de Ohm como una relación entre el potencial V (t) y la corriente I (t):

$$Z(w) = \frac{V(t)}{I(t)}$$
(Ec. 1)

Donde

 $V(t) = V_0.sen(wt)$

 $I(t) = I_0.sen(wt + \theta)$

w: frecuencia radial

t: tiempo

 Θ : Ángulo de fase entre I (t) y V (t)

Por lo que la impedancia Z (w) queda expresada como:

$$Z(w) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \cdot sen(wt)}{I_0 \cdot sen(wt + \theta)} = Z_0 \frac{sen(wt)}{sen(wt + \theta)}$$
(Ec.2)

Para un resistor ideal la respuesta de la corriente está en fase con el campo aplicado, mientras que cuando el resistor no es ideal, existe un desfasaje en la respuesta, dando lugar a una componente imaginaria y una real de la impedancia. La información obtenida de este ensayo puede representarse de dos maneras [31]:

- Diagrama de Nyquist: la parte real de la impedancia se observa en el eje x mientras que la parte imaginaria en el eje y. En la Figura 5a puede observarse un ejemplo de este tipo de gráfico, siendo el eje y negativo y cada punto del grafico la impedancia a distintas frecuencias. La impedancia puede representarse como un vector de longitud IZI y el ángulo entre este vector y el eje x se conoce como ángulo de fase.
- Diagrama de Bode: en la Figura 5b también se observa un ejemplo de este tipo de representación, donde se grafica el valor absoluto de la impedancia Z y el ángulo de fase en función de la frecuencia.



Figura 5.a) Gráficos de Nyquist; b) gráfico de Bode del sistema en estudio.

Para interpretar los datos obtenidos del ensayo de impedancia electroquímica, pueden utilizarse modelos de circuitos equivalentes. Existen en bibliografía una multiplicidad de circuitos propuestos, la elección del mismo debe considerar el circuito más simple posible que pueda representar los fenómenos que ocurren en el sistema en estudio manteniendo un correlato entre los componentes del circuito y el sistema que se quiere modelar.

La Figura 6 muestra un circuito típicamente utilizado para modelar un óxido poroso sobre un metal [32].



Figura 6. Circuito utilizado en el modelado de óxidos porosos.

Siendo:

Rs: la resistencia del electrolito, dependiente de la concentración y tipo de iones, temperatura y área por donde pasa la corriente.

CPE1: elemento de fase constante del óxido externo.

R1: resistencia del electrolito en el interior de los poros.

CPE2: elemento de fase constante del óxido interno.

R2: resistencia a la transferencia de carga. La velocidad de transferencia de carga depende del tipo de reacción, la temperatura, la concentración de productos de la reacción y el potencial.

Se introducen elementos de fases constante (CPE) en lugar de capacitancias cuando la respuesta obtenida no es puramente capacitiva (ángulos de fase de 90°). Esto puede relacionarse con una distribución de capacitancias en el film anódico, que puede atribuirse a varios factores: gradientes en la concentración de iones O^{2-} y cationes metálicos (o sus vacancias), rugosidad superficial y heterogeneidades a nivel atómico, porosidad del electrodo, variación de la composición del óxido y/o distribución no uniforme de corriente y potencial [33] [34].

La impedancia para el elemento CPE, llamada Z_{CPE} , puede escribirse como:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \tag{Ec. 3}$$

Donde Q (pseudocapacitancia) y n son los parámetros del CPE, independientes de la frecuencia, i es la densidad de corriente y ω la frecuencia. Como Q no puede representar la capacitancia cuando n< 1, puede relacionarse con la capacidad efectiva (Ceff) del recubrimiento analizado, aplicando una distribución superficial de elementos que conlleva a la Ecuación 4:

$$Ceff = Q^{1/n} \left(\frac{Rs.R1}{Rs+R1}\right)^{\frac{1-n}{n}}$$
(Ec.4)

Donde R_sy R1 tienen el significado indicado anteriormente.

3.9.2. Curvas de polarización anódica

Las técnicas de polarización son utilizadas para evaluar la velocidad de corrosión y para el estudio de fenómenos involucrados en el proceso de corrosión. En los ensayos de polarización se mide la interdependencia del potencial de un electrodo y la densidad de corriente. Es una técnica electroquímica destructiva en la cual se impone un barrido de potencial hasta un valor pre-fijado registrando los cambios en la intensidad de corriente del sistema.

A partir de los datos obtenidos del ensayo, se grafica el potencial (E) en función del logaritmo de la densidad de corriente (j). Cabe destacar, que dependiendo del tipo de material a

estudiar se pueden observar en las curvas de polarización otros fenómenos de corrosión como son las zonas de pasivación, picado, transpasividad y protección. La velocidad de corrosión que se puede obtener de las curvas supone corrosión generalizada como único mecanismo actuante.

3.9.3. Mott-Schottky

Los óxidos metálicos presentan estructuras electrónicas que van desde aislantes a superconductores. Las propiedades semiconductoras de los óxidos formados por anodizado pueden ser estudiadas a partir del ensayo de Mott-Schottky, que permite determinar qué tipo de semiconductor es el óxido formado, el número de portadores de carga (Nd) y el potencial de banda plana [35].

En contacto con el electrolito, se produce una caída de potencial a través de la unión semiconductor-electrolito que es la suma de la caída de potencial en la región de carga espacial (Vsc) y la caída de potencial de la región de Helmholtz (Vh). Esto puede representarse como un circuito simple de dos capacitancias en serie (Csc y Ch). La inversa de la capacidad total, estará dada por la suma de las inversas de ambas capacidades antes mencionadas. Como la capacitancia de la región de carga espacial, Csc, es mucho más pequeña que Ch, el aporte de la inversa de Ch a la capacidad total resulta despreciable por lo que el modelo de Mott–Schottky considera que la capacidad obtenida es la capacitancia de la región carga espacial, Csc.

La relación entre la capacidad (C), la impedancia imaginaria (Im) y la frecuencia (f) viene dada por la ecuación 5, donde A es el área del electrodo.

$$C = \frac{1}{2\pi f |Im|A} \tag{Ec.5}$$

Con la Ecuación 5, por lo tanto, se obtiene una capacidad para cada par de valores de impedancia y frecuencia por cada potencial al cual fue perturbado el electrodo. A partir de esto, se debe seleccionar un rango de frecuencias donde la capacidad no varíe, ya que pueden obtenerse resultados erróneos en el cálculo de número de portadores y del potencial de banda plana. Por último, una vez seleccionada la frecuencia, se obtiene un gráfico de la inversa de la capacidad al cuadrado en función del potencial, relación que viene dada por la Ecuación 6 [36]:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{N_d \ e \ \varepsilon \ \varepsilon_0} \left(V - V_{fb} - \frac{KT}{e} \right) \tag{Ec. 6}$$

Siendo e la carga del electrón, ε es la constante dieléctrica del material, ε_0 es la permitividad en el vacío, K la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y V el potencial aplicado. A temperatura ambiente el término KT/q suele despreciarse.

De esta manera a partir de la grafica C_{sc}^{-2} en función del potencial aplicado puede obtenerse qué tipo de conductor es la película de óxido formada, ya que si la pendiente es

positiva se trata de un semiconductor tipo n, mientras que si es negativa es un semiconductor tipo p. También puede obtenerse el número de portadores de la pendiente, y extrapolando a cero el valor de C_{sc}^{-2} el potencial de banda plana. El potencial de banda plana es el potencial al cual el nivel de Fermi del semiconductor se encuentra al mismo nivel de energía que el potencial redox de la disolución y por lo tanto no hay transferencia de carga ni doblado de bandas.

4. Experimental

4.1. Electrodos

La construcción de los electrodos se realizó a partir de piezas de Zr-2.5% Nb provistas por CNEA cortadas con sierra manual. En la Tabla 3 se detalla la composición del material utilizado [36].

Elemento	Concentración
Niobio	2.4-2.8 % en peso
Oxígeno	900-1300 mg/kg
Hidrógeno	\leq 20 mg/kg
Hierro	\leq 1500 mg/kg
Carbono	\leq 270 mg/kg
Cromo	\leq 200 mg/kg
Tantalio	$\leq 200 \text{ mg/kg}$
Circonio e impurezas permitidas	Balance

Tabla 3. Contenido de principales impurezas del Zr-2.5%Nb [36].

Cada uno de los electrodos se incluyó en resina acrílica auto curable Subiton[®], cuidando que el contacto eléctrico quede sumergido en la matriz de resina y evitando un mal contacto entre el metal y la resina que pudiera generar corrosión localizada. Para el contacto eléctrico se utilizó un cable de cobre adherido al electrodo mediante cinta bifásica de cobre y aislado convenientemente del medio. En la Figura 7 se observa uno de los electrodos utilizados en este proyecto.

Una vez curada la resina, se pulió la superficie metálica expuesta con lija de SiC de granulometría #250 al agua hasta #600, verificando por medio de microscopia óptica (Olympus) el correcto pulido y adherencia entre el metal y la resina de manera de evitar zonas de corrosión localizada. Antes de cada medición se verificó el contacto eléctrico midiendo la resistencia eléctrica y controlando que la misma no superara los 5 ohm.



Figura 7. Electrodo utilizado en este trabajo.

4.2. Soluciones

Para los ensayos electroquímicos y el tratamiento de las superficies se utilizaron tres soluciones:

- Solución deH₃PO₄: la solución fue utilizada en una concentración 1mol/L y fue preparada a partir del ácido orto-fosfórico (Cirarelli, 85 % de pureza) y agua deionizada obtenida con un equipo Millipore. En el crecimiento de óxidos anódicos puede incorporarse el anión o catión del electrolito a la película. Una de las razones por las cuales se decidió utilizar esta solución, es por la presencia de fosfatos que, de incorporarse a la película formada, pueden favorecer la nucleación de hidroxiapatita en la superficie del material en un entorno fisiológico. Por lo tanto, el uso de ácido fosfórico debiera de aumentar la resistencia a la corrosión por el crecimiento del óxido pasivo al mismo tiempo que favorecer la biocompatibilidad en un entorno biológico.
- Bórax (Na₂B₄O₇·10H₂O, borato de sodio): esta solución fue utilizada para realizar la primera parte de los ensayos electroquímicos. La elección de este electrolito se debe a la estabilidad y baja disolución de los óxidos en esta solución. Existen estudios previos eléctricos, ópticos y electroquímicos de los óxidos formados por anodizado en otros metales (titanio y hierro) que mostraron una mayor estabilidad de la capa protectora en solución bórax cuando se lo compara con otros electrolitos utilizados que resultaron ser más agresivos [37] [38]. La concentración utilizada fue 0.1 mol/L, preparada a partir tetraborato de sodio (Biopack) y agua deionizada obtenida con un equipo Millipore.

Solución fisiológica simulada (SBF): es una solución que permite imitar la composición de iones inorgánicos presentes en el plasma humano. La solución utilizada para este trabajo es una versión revisada a la original presentada por Kokubo [39]. En la Tabla 4 se enumeran los reactivos y la cantidad utilizada de cada uno para preparar 1000 mL de SBF. El solvente utilizado para preparar la solución fue agua deionizada obtenida de un equipo Millipore. Los reactivos fueron agregados uno por uno, agitando la solución para evitar la formación de precipitados y depósitos. Una vez agregados los reactivos, se utilizó HCl concentrado para ajustar el pH de la solución a un valor entre 7.25 y 7.35. La SBF fue utilizada para la segunda parte de los ensayos electroquímicos.

Reactivo	Cantidad (g)
NaCl	8.053
KCl	0.224
CaCl ₂	0.278
MgCl ₂ .6H ₂ O	0.305
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0.174
NaHCO ₃	0.353
TRIS (CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6.057

Tabla 4. Reactivos para preparar 1L de SBF.

4.3. Anodizado

Con el fin de aumentar el espesor del óxido formado en la superficie del metal, se anodizaron las muestras, con el objetivo de obtener un óxido compacto y continuo con mejores propiedades que el óxido nativo de la aleación Zr-2.5%Nb. Los potenciales que se utilizaron en este trabajo fueron 30, 45, 60, 75 y 90 V.

Para tal fin se utilizó una celda de acrílico de dos electrodos como se observa en la Figura 8. En la celda, como electrodo de trabajo se usó la muestra de aleación de circonio y como electrodo auxiliar una malla de acero inoxidable. El equipo utilizado para anodizar fue una fuente Consort EV231 (Bélgica).



Figura 8. Celda utilizada para el anodizado de las muestras.

Antes de cada anodizado las muestras fueron pulidas con una lija de SiC de granulometría #600 al agua para retirar óxido que pudo haberse formado previo al tratamiento y limpiadas con agua destilada y alcohol etílico 96°. El anodizado se realizó a potencial constante para todos los potenciales estudiados y durante 60 minutos. Las condiciones del ensayo determinaron las características del óxido formado y como producto se obtuvieron cambios en la coloración de la superficie, lo que evidenció la formación del óxido. Después de cada anodizado las muestras fueron limpiadas con acetona (Cicarelli) y secadas al aire.

4.4. Técnicas de caracterización de superficie

4.4.1. Determinación de color

Se utilizó un software desarrollado por el Laboratorio de Análisis de Imágenes del Departamento de Electrónica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Mar del Plata, que cuantifica la contribución de los colores rojo, verde y azul para cada píxel de fragmento de imagen analizada. El principio sobre el que se basa esta técnica es que la imagen analizada se compone de tres imágenes, cada una compuesta por la gama de colores mencionados. El programa descompone la imagen principal en las tres capas y promedia en cada una el valor de color de los píxeles que la componen, de esta manera, el programa devuelve un valor, que va desde 0 a 255, para cada uno de los colores base (rojo, verde y azul). La captura de la imagen se realizó con un Iphone 7plus (Reino Unido), utilizando un soporte que aseguró que el teléfono se

encontrase siempre a la misma altura y en la misma posición. La resolución de la imagen sobre la cual se corrió el software de análisis fue de 400pp.

4.4.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se observaron las muestras mediante Microscopia Electrónica de Barrido (JEOL JSM/6460LV, Japón). Se capturaron imágenes en distintas regiones de la superficie y a diferentes aumentos, para examinar la morfología del óxido formado por la técnica de anodizado a distintos potenciales.

4.4.3. Espectroscopía Raman

Se obtuvieron los espectros Raman de los electrodos para cada potencial de anodizado utilizando un equipo Revishawin Via Raman Microscope (Reino Unido). El equipo se calibró inicialmente en base al silicio y se utilizó un láser de 514 nm de longitud de onda con un objetivo de 50x y una potencia del 100 %. El barrido se realizó desde 100 a 1200 cm⁻¹ realizando dos adquisiciones por cada medición para reducir el ruido generado por el instrumento de medición. Se registró un espectro en cuatro puntos por cada electrodo.

4.5. Técnicas electroquímicas

El estudio electroquímico de los óxidos formados por la técnica de anodizado se dividió en dos etapas. En primer lugar, se realizaron ensayos EIS, Mott-Schottky y curvas de polarización anódica en bórax para todas las condiciones de anodizado para caracterizar el óxido formado. Como segunda etapa, se seleccionaron los potenciales más altos y se repitieron los ensayos EIS y las curvas de polarización anódica en solución fisiológica simulada (SBF) para estudiar la respuesta de los óxidos formados frente una solución más agresiva y que simula más aproximadamente las condiciones de servicio.

En la Figura 9 se observa la celda de tres electrodos utilizada para realizar los ensayos electroquímicos. Se puede observar en la imagen un electrodo de Calomel saturado (ECS) utilizado como electrodo de referencia, un alambre de platino utilizado como contra-electrodo y por último el electrodo de trabajo. Los ensayos se realizaron con un equipo Gamry Reference 600 (EE.UU).



Figura 9. Celda experimental utilizada para los ensayos electroquímicos.

4.5.1. Comportamiento electroquímico en bórax

4.5.1.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

El ensayo EIS se realizó para todos los potenciales de anodizado y para las muestras sin anodizar, previo al ensayo de polarización anódica ya que este último es un ensayo destructivo. Las muestras recién anodizadas se ensayaron en un intervalo de frecuencias desde 20000 Hz hasta 0.025 Hz, modulando el potencial 0.01 V rms *vs* ECS, en torno al potencial de corrosión. Previo al trazado de las curvas se midió el potencial de corrosión (Ecorr) durante una hora, para verificar la estabilidad del valor del mismo.

4.1.1.2. Curvas de polarización anódica

Se obtuvieron las curvas de polarización anódica para las muestras sin anodizar y para las muestras anodizadas. Se realizó un barrido potenciodinámico desde el potencial de corrosión hasta 1 V *vs* ECS. La velocidad de barrido utilizada fue de 0.02 V/seg y se registraron un mínimo de tres curvas por cada potencial de anodizado. El tiempo de estabilización previo al ensayo también fue de una hora.

4.1.1.3. Mott-Schottky

El ensayo de Mott-Schottky se realizó para todos los potenciales de anodizado y para una muestra sin anodizar sólo en solución bórax. Se realizó un barrido de potencial desde 0.5 V hasta 3 V con un paso de 0.1 V. La frecuencia de trabajo fue de 1000 Hz. El tiempo de estabilización previo al ensayo fue de una hora.

4.5.2. Comportamiento electroquímico en SBF

Una vez realizados los ensayos electroquímicos en solución bórax, se seleccionaron los tres potenciales de anodizado más altos para repetir el ensayo EIS y las curvas de polarización anódica en SBF a tiempo cero. Los parámetros establecidos para los ensayos fueron los mismos que las utilizadas en bórax. La temperatura de la celda se mantuvo a 37 °C.

5. Resultados y discusión

5.1. Técnicas de caracterización de superficie

5.1.1. Determinación de color

Como ya se mencionó antes, el anodizado, es un proceso electroquímico mediante el cual se forma una película de óxido sobre el metal o aleación, controlada por el potencial aplicado o la corriente aplicada. El film de óxido nativo de circonio varía entre 2 y 5 nm, por lo que este método puede ser utilizado para obtener de manera artificial películas de óxido de mayor espesor y más homogéneas [40].

En general, al aumentar el potencial de anodizado se obtienen mayores espesores. El fenómeno de interferencia es lo que explica las diferentes coloraciones en los óxidos obtenidos a diferentes potenciales de anodizado, ya que, al variar el espesor de la película obtenida, cambia el espectro de la luz reflejada.

Otros factores que también afectan los colores obtenidos en los óxidos anódicos son la rugosidad del sustrato, el espesor no uniforme de la película, la estequiometría de la superficie del óxido y los defectos e impurezas presentes [41]. La variación de los colores también es notable cuando se utilizan diferentes electrolitos o concentraciones de los mismos.

En la Tabla 5 se resumen los resultados obtenidos de la determinación de color para las muestras anodizadas a 30, 45, 60, 75, 90 V y una muestra sin anodizar. Se puede observar una imagen para cada una de las superficies a analizar y también un cuadro coloreado digitalmente con el color que resulta de la composición de los valores RGB (el software utilizado cuantifica la contribución de los colores rojo, verde y azul para cada píxel de fragmento de imagen analizada). Antes del proceso de anodizado, las muestras presentaban un color gris plateado, brillante, característico de los metales, el cual se fue modificando al anodizar las muestras.

Potencial		Cuadro		400 ppp	
de anodizado (V)	Superficie anodizada	coloreado digitalmente	R	G	В
0			196 ± 22.03	191 ± 22.03	178 ± 22.4
30			140 ± 17.75	171±21.65	171 ± 21.68
45			115 ± 6.92	74 ± 4.09	83 ± 4.41
60			117 ± 10.55	135 ± 14.37	95 ± 10.70
75			88± 9.19	81 ± 6.58	116 ± 15.54
90			121 ± 4.43	129 ± 7.16	125 ± 6.42

 Tabla 5. Valores de RGB obtenidos a partir del análisis de color realizado con el software. Para cada potencial de anodizado se presenta una imagen de la superficie a analizar y un cuadro coloreado digitalmente obtenido del análisis.

De acuerdo a la Tabla 5, se puede observar que existe una buena correlación entre el color del film anódico, y el cuadro coloreado digitalmente a partir de los valores de RGB obtenidos por el software. Por otro lado, se observa una baja desviación para cada valor de RGB obtenido. Una característica interesante del color de los óxidos, es que presentan resultados repetitivos si se mantienen las condiciones de operación. Es así que el color podría asociarse a las características del óxido formado y utilizarla técnica de determinación de color RGB como un método simple de control de calidad del proceso, siempre que las condiciones superficiales y el electrolito utilizado sea el mismo [42].

5.1.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En las Figura 10 se observan las imágenes tomadas por SEM a 100x y a 1000x respectivamente. Las imágenes corresponden a las superficies anodizadas a distintos potenciales y la de una muestra de Zr-2.5%Nb sin anodizar. A medida que el potencial de anodizado aumenta, se puede observar que la superficie cambia. Cabe destacar, que para el análisis por SEM de las muestras a 60 V y 90 V se utilizó material de otra procedencia que el de las probetas provenientes de tubos que se usaron a lo largo de todo el proyecto, resultando en una morfología algo diferente a las incluidas, probablemente por la diferencia de procesamiento de las mismas.

Puede observase que el óxido anódico copia la superficie en donde crece y pueden visualizarse las líneas de pulido. En los potenciales mayores pueden verse defectos presentes en el óxido.

Gómez Sánchez et al [12] estudiaron el circonio puro anodizado a potenciales de hasta 30 V en solución 1 mol/L de H_3PO_4 , concluyendo mediante el análisis EDS, que las zonas más claras correspondían a los sitios de crecimiento del óxido. Comparando las zonas claras y oscuras además encontraron un aumento en el contenido de oxígeno en las zonas claras y crecimiento localizado del óxido.

Estudios previos [43] han demostrado que la formación de óxidos anódicos sobre metales utilizando electrolitos que contienen iones nitrato, cromato y fosfato, generan la formación de películas porosas. La incorporación de aniones provenientes del electrolito podría ser una de las causas de la aparición de porosidad en el film, ya que los aniones afectan el transporte local de oxígeno hacia el interior de la película.



Figura 10. Fotomicrografías de microscopia electrónica de barrido de las muestras anodizadas y sin anodizar con dos magnificaciones diferentes (100x y 1000X).

5.1.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman brinda información de estructuras cristalinas en un espesor de algunos nanómetros sobre la superficie, por lo que resulta adecuada para el estudio de los óxidos formados por la técnica de anodizado. En la Figura 11 se observan los espectros Raman obtenidos para las muestras anodizadas a 30, 45, 60, 75 y 90 V y se marcan los principales picos. La curva violeta, que se coloca con fines comparativos, corresponde espectro de una

muestra sin anodizar, donde no se observa la presencia de picos agudos característicos de fases cristalinas.



Figura 11. Comparación de los espectros Raman de las muestras anodizadas a distintos potenciales y una muestra sin anodizar.

A presión atmosférica, la circona exhibe tres formas polimórficas dependiendo de la temperatura. En primer lugar, la fase monoclínica, estable hasta los 1170 °C, donde se produce la transformación a la fase tetragonal, estable desde 1170 °C hasta 2370 °C y por último la fase cúbica, estable hasta el punto de fusión de la circona.

En la Tabla 6 se resumen los valores de los desplazamientos Raman de los picos encontrados en bibliografía para las fases de la circona [32]. Por otra parte, también se detalla la posición de los picos de los espectros obtenidos en este trabajo, así como la diferencia en el corrimiento.

Corrimiento Raman (cm ⁻¹)				
Circona Monoclínica	Circona Circona Tetragonal Cúbica		Óxido anódico de este trabajo	Diferencia
	142	142		
148				
178			176	2
190				
219			221	-2
	256	256		
303				
331			335	-4
345				
379			380	-1
	466	466		
474			475	-1
500			502	-2
534				
559			560	-1
615			616	-1
		628		
	637			
638			637	1

Tabla 6. Desplazamiento Raman de los picos encontrados en bibliografía y su comparación con los	
encontrados en este trabajo.	

Los espectros de las diferentes fases difieren lo suficiente como para permitir un análisis cualitativo:

- Fase tetragonal: se distinguen siete picos marcados, siendo los más característicos una banda aguda a 142 cm⁻¹ y una ancha a 256 cm⁻¹.
- Fase monoclínica: se distinguen una gran cantidad de picos donde los más notables corresponden a un doblete a 178 cm⁻¹ y 475 cm⁻¹.
- Fase cúbica: el espectro resulta similar a la fase tetragonal. La banda a 628 cm⁻¹ en la fase cúbica se atribuye a un corrimiento de la banda a 637 cm⁻¹ en la fase tetragonal.

Todos los picos encontrados en el espectro Raman de los óxidos formados por anodizado a diferentes potenciales, fueron asignados a picos de la fase monoclínica. Existe una pequeña diferencia en la posición de los picos obtenidos respecto de los de bibliografía, lo que puede atribuirse a diferencias en las características de las películas como el espesor, incorporación de impurezas, existencia de tensiones residuales y densidad de defectos [32].

Si bien hay bibliografía que reporta la incorporación de fosfatos en los óxidos formados a partir del anodizado en H_3PO_4 , no se encontraron evidencia de estos compuestos en las muestras anodizadas en este trabajo [33]. La señal correspondiente a los óxidos de niobio se encuentra principalmente en zonas de corrimiento Raman entre 900 y 1200 cm⁻¹ (donde no se observan picos en la Figura 11) y presenta un pico ancho en 640 cm⁻¹. Solo la señal de 640 cm⁻¹ podría superponerse con la del circonio, sin embargo, frente a la ausencia de las otras señales no parece probable que así sea, no encontrando entonces evidencia por esta técnica de la presencia de óxidos de niobio en la superficie de las muestras anodizadas [44].

5.2. Técnicas Electroquímicas

5.2.1. Comportamiento electroquímico en bórax

5.2.1.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Como ya se mencionó antes, en la primera etapa del análisis electroquímico, se utilizó como electrolito bórax, ya que se trata de una solución donde la disolución de los óxidos anódicos es baja, y permite el estudio de los mismos alterando mínimamente su integridad [37] [38].

Antes de cada ensayo, se dejó estabilizar el potencial de corrosión durante una hora para las muestras anodizadas, y una hora y media para el caso de las muestras sin anodizar, ya que el potencial de corrosión demoró más tiempo en estabilizarse por la ausencia del óxido anódico protector. Para cada potencial se obtuvieron al menos tres curvas para asegurar la repetitividad de los resultados.

En la Figura 12a y 12b se observan los gráficos de Nyquist y Bode obtenidos para todas las condiciones de anodizado y su comparación con el material sin anodizar. Puede observarse que módulo de impedancia total en el grafico Log (Z) vs Log (f) es mayor para todas las curvas correspondientes a las muestras anodizadas, en comparación con el metal desnudo.

La inflexión que se observa en las curvas del grafico ángulo de fase vs Log (f), indica la presencia de dos constantes de tiempo, que sugieren que el óxido está formado por una estructura bicapa. La formación de este tipo de estructuras ya fue estudiada para otros óxidos anódicos formados en H₃PO₄. Patrito y Macagno y Gomez Sanchez *et al*, encontraron que, para Zr puro con potenciales de anodizado hasta 30 V, los óxidos anódicos obtenidos pudieron ajustarse a una estructura de doble capa donde la aledaña a la solución se propone como una capa menos densa que la interior. En el caso de existir disolución de la capa anódica en el electrolito, la velocidad de disolución de la capa externa, amorfa o con mayor cantidad de

defectos que la interna, resultaría mayor por la presencia de defectos como poros y tensiones residuales. [28] [32, 33].

El ángulo de fase *vs* frecuencia para las muestras anodizadas muestra claramente la presencia de las dos constantes de tiempo mencionadas: una a frecuencias más altas que se puede asociar con el óxido y la otra a frecuencia más bajaque puede estar relacionada el pasaje del electrolito a través de una película porosa. Para el material sin anodizar, estas dos constantes se encuentran solapadas y con valores semejantes en el intervalo medio de frecuencias. Los resultados de EIS muestran que las muestras anodizadas ofrecen un efecto barrera más eficiente que las sin anodizar evidenciado en el aumento de la impedancia total del sistema extrapolado a frecuencia cero en forma conjunta con la definicion de las dos constantes de tiempo en en el intervalo de frecuencia estudiado.



Figura 12.a) Gráficos de Nyquist; b) gráfico de Bode para las muestras ensayadas en bórax.

Los ensayos de EIS se ajustaron por medio de un circuito eléctrico, asociando los diferentes componentes del mismo a los parámetros físicos del sistema [45]. Si bien existen muchos circuitos que podrían ajustar con los datos experimentales, se modeló con el circuito presentado en la Figura 13, donde la nomenclatura usada para los diferentes componentes es la misma que la presentada en la Figura 6 (R1 es la resistencia del electrolito presente en la capa externa del óxido, CPE1 y CPE2 son elementos de fase contante asociados a la película de óxido exterior e interior respectivamente y R2 tiene el mismo significado que R1 pero en la capa interna de óxido). En el modelado por medio de circuitos equivalentes se utilizaron elementos de fase constante en lugar de capacitores ideales.



Figura 13. Circuito equivalente utilizado en el ajuste electroquímico.

En la Tabla 7 se resumen los valores de los parámetros eléctricos obtenidos por el ajuste de las curvas EIS mediante el Zview-Impedance Software [45]. En todos los casos, el error porcentual obtenido fue menordel 15 %.

	Capa externa				
Potencial de anodizado (V)	Rs (Ω cm ²)	Q1 (Ω^{-1} cm ⁻² s	s ⁿ)	n1	R1 (Ω cm ²)
0	15.51 ± 7.59	$1.1 \ 10^{-5}5 \ \pm 1.34$	10^{-8}	$0.95\ \pm 8.34\ 10^{-1}$	$\begin{array}{c} -4 \\ 2.3 \ 10^4 \ \pm 2.1 \ 10^3 \end{array}$
30	27.91 ± 9.02	$4.24 \ 10^{-7} \ \pm 2.86$	10^{-8}	$0.95 \pm 1.12 \ 10^{-1}$	-2 7.17 10 ⁴ ± 1.70 10 ³
45	25.79 ± 6.84	$3.00 \ 10^{-7} \ \pm 1.98$	10^{-8}	$0.95 \pm 8.77 \ 10^{-1}$	$-3 8.03 \ 10^4 \pm 3.03 \ 10^3$
60	$24.55 \ \pm 10.83$	$2.43 \ 10^{-7} \pm 3.56 \ 10^{-7}$	10^{-9}	$0.94 \pm 9.02 \ 10^{-1}$	$-3 5.18 \ 10^4 \pm 1.30 \ 10^3$
75	25.78 ± 9.00	$2.11 \ 10^{-7} \ \pm 1.13 \ 10^{-8}$		$0.94 \pm 2.71 \ 10^{-1}$	$-3 4.38 \ 10^4 \pm 1.27 \ 10^3$
90	21.73 ± 3.86	$1.46 \ 10^{-7} \ \pm 1.50 \ 10^{-8}$		$0.95 \pm 5.00 \ 10^{-1}$	-3 2.98 10 ⁴ ± 7.70 10 ³
	Capainterna				
Potencial de anodizado (V)	$\mathbf{Q2}(\boldsymbol{\Omega}^{-1}\boldsymbol{cm}^{-2}\boldsymbol{s^n})$			n2	R2 (Ω cm ²)
0	$1.12 \ 10^{-6} \pm 2.10 \ 10^{-7}$			0.64 ± 0.2	$2.04 10^5 \pm 2.10 10^4$
30	7.89 10 ⁻⁷	$\pm 3.52 \ 10^{-7}$	0.8	$3 \pm 5.27 \ 10^{-3}$	$1.47 \ 10^6 \pm 4.55 \ 10^2$
45	1.19 10 ⁻⁶	$\pm 9.33 \ 10^{-7}$	0.7	$6 \pm 5.45 \ 10^{-2}$	$1.91 \; 10^6 \; \pm 8.95 \; 10^2$
60	8.79 10 ⁻⁷	$\pm 4.80 \ 10^{-7}$	0.7	$7 \pm 2.73 \ 10^{-2}$	$4.58\ 10^6\pm 4.52\ 10^{-5}$
75	$1.79 \ 10^{-7}$	$\pm 1.71 \ 10^{-7}$	0.7	$6 \pm 6.39 \ 10^{-2}$	$5.76\ 10^6\pm 1.71\ 10^{-2}$
90	$7.25 \ 10^{-7}$	$\pm 9.81 \ 10^{-7}$	0.6	$2 \pm 5.92 10^{-2}$	$3.79\ 10^6\pm 2.29\ 10^{-2}$

 Tabla 7. Parámetros obtenidos por el ajuste de las curvas EIS mediante el modelado con el circuito equivalente elegido. Arriba se muestra la resistencia del electrolito obtenida.

De los valores obtenidos en los modelados puede verse que la resistencia asociada con la penetración del electrolito en los poros (R1) disminuye con el potencial de anodizado. Si bien la dispersión en los resultados es alta, se observa una tendencia en los mismos, dando cuenta de un óxido que presenta defectos crecientes con el potencial aplicado (Figura 14) y valores de resistencia total extrapolando a frecuencia cero, poco variables con el potencial aplicado, siendo el menor 1.47 $10^6 \Omega$ cm² para 30 V y el mayor 5.76 $10^6 \Omega$ cm²para 75 V.



Figura 14. Resistencia del electrolito en el interior de los poros, R1, en función del potencial de anodizado.

Para poder comprender mejor las características eléctricas de las películas formadas, se calculó la capacidad efectiva a partir de los datos de los CPE1 del óxido (datos obtenidos a alta frecuencia) por medio de las ecuaciones presentadas en el apartado 3.9.1. Se asumió un arreglo paralelo entre el CPE del recubrimiento y la R1 en los circuitos eléctricos como se muestra en la Figura 6. A partir de los parámetros obtenidos del modelado de las curvas, se calculó para todos los potenciales de anodizado la capacidad efectiva (C_{eff}) de acuerdo al modelo de Brug, utilizando la Ecuación 7.

$$C_{eff} = Q^{\frac{1}{n}} (R_S^{-1} + R_{po}^{-1})^{\frac{1-n}{n}}$$
 Ec. 7

En la Tabla 8 se resumen las capacidades obtenidas para cada potencial de anodizado y para una muestra sin anodizar. En la Figura 15 se presentan estos datos. Puede observarse que la Ceff presenta una tendencia de disminución con el aumento del potencial aplicado. Este hecho puede asociarse con una mejor respuesta dieléctrica del óxido a medida que aumenta el potencial. Sin embargo, los valores del R1 obtenidos por modelado (Figura 14) muestran una disminución con el aumento del potencial. Este efecto contrapuesto puede deberse a los defectos macroscópicos que se observan en la película de óxido que se forma a los potenciales más altos.

Potencial de anodizado (V)	Ceff (F/cm ²)
0	$5.15 \ 10^{-6} \pm 1.83 \ 10^{-7}$
30	$1.63 \ 10^{-7} \pm 2.19 \ 10^{-8}$
45	$1.09 \ 10^{-7} \pm 9.8610^{-9}$
60	$6.9010^{-8}\pm9.8110^{-9}$
75	$6.40 \ 10^{-8} \pm 8.77 \ 10^{-9}$
90	$5.23\ 10^{-8}\pm2.70\ 10^{-10}$

Tabla 8. Valores de capacidad efectiva de los óxidos anódicos y de una muestra sin anodizar.



Figura 15. Capacidad efectiva en función del potencial de anodizado de los films.

Existen estudios sobre la capacidad efectiva en circonio puro anodizado en idénticas condiciones a los presentados en este trabajo, hasta potenciales de hasta 30 V donde se observan valores y tendencia comparables con estos resultados [32].

El espesor de las películas formadas es un parámetro de interés a la hora de caracterizar un tratamiento superficial. Por medio de la Ecuación 8 puede estimarse el espesor del óxido formado sobre la superficie luego del anodizado. En esta ecuación se tomó 27 como constante dieléctrica del óxido (tomando el mismo como ZrO_2) y 1.85 10^{-14} F como la permitividad del vacío [32]. En la Figura 16 se muestra la variación del espesor de la película superficial formada con el potencial de anodizado aplicado. Puede verse que existe una relación lineal entre el espesor del óxido y el potencial de anodizado. De la pendiente de la recta puede estimarse la velocidad de anodizado en 4.04 nm/V lo que se encuentra en buen acuerdo con valores reportados en la bibliografía para metales válvula con crecimiento potenciostático [46].



Figura 16. Variación del espesor de la película anódica, en función del potencial de anodizado.

5.2.1.2. Mott-Schottky

Para un semiconductor en contacto con un electrolito, la Ecuación 6 describe la dependencia de la capacidad en la región de carga espacial en función del potencial aplicado. El signo de la pendiente, determina qué tipo de semiconductor es la película de óxido formada (n o p).

El circonio y sus aleaciones forman un óxido anódico que posee una estructura de doble capa que consiste en una capa interna donde la conducción ocurre a través de vacancias de oxígeno y/o intersticios de circonio y una capa dieléctrica externa más defectuosa y porosa. Estudios previos demostraron que, si la capa de óxido no solo comprende una región de agotamiento sino además un dieléctrico en serie, la Ecuación 6 se convierte en [32]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{2}{N_d e \varepsilon_r \varepsilon_0} \left(V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \qquad Ec.9$$

Donde C es la capacidad medida y C_{ox} es la capacidad del óxido dieléctrico en serie con la capacidad de la región de carga espacial. La estructura de doble capa que presenta el circonio y sus aleaciones es lo que lo diferencia de un semiconductor clásico. Por lo tanto, de la gráfica $1/C^2$ vs el potencia, V, puede obtenerse el número de portadores, Nd, pero no puede obtenerse el potencial de banda plana, V_{fb} , ya que C_{ox} , genera un aporte a C, encontrándose un valor no probable y poco realista del mismo.

En la Figura 17 se observa las curvas obtenidas del ensayo de Mott–Schottky para las muestras anodizadas para todos los potenciales en estudio y una muestra sin anodizar (solo con óxido nativo).



Figura 17. Dependencia de la inversa de la capacidad al cuadrado (C^2) con el potencial aplicado en el ensayo de Mott–Schottky, para las muestras anodizadas a diferentes potenciales y una muestra sin anodizar.

Para cada curva se ajustó a una ecuación lineal obteniendo para cada potencial de anodizado la pendiente de la cual se obtuvo el número de portadores como:

$$N_d = \frac{2}{em\varepsilon_r\varepsilon_0} \tag{Ec. 10}$$

En la Figura 18 se observa el ajuste lineal realizado para una de las curvas obtenidas del ensayo Mott-Schottky para una muestra anodizada a 60 V a modo de ejemplo.



Figura 18. Ajuste lineal realizado para una de las muestras anodizada a 60V.

El valor utilizado para ε_r fue 27, y se obtuvo de laliteratura en estudios previos realizados en condiciones similares a las empleadas en el presente trabajo. En la Tabla 9 se detallan las pendientes obtenidas para cada potencial y el número de portadores N_d . En todos los casos las pendientes fueron positivas, tratándose de semiconductores tipo n

Potencial de anodizado (V)	Pendiente (V/F ²)	Nd (1/m ³)
0	$1.80\ 10^{11}\pm 6.7210^9$	$2.91\ 10^{19}\pm9.7810^{18}$
30	$3.24 \ 10^{11} \pm 4.12 \ 10^{10}$	$1.63 \ 10^{19} \pm 1.47 \ 10^{18}$
45	$4.14 \ 10^{11} \pm 2.60 \ 10^{11}$	$1.56\ 10^{19}\pm 8.78\ 10^{18}$
60	$4.18\ 10^{11}\pm 3.44\ 10^{10}$	$1.25\ 10^{19}\pm9.31\ 10^{18}$
75	$1.40 \ 10^{12} \pm 2.74 \ 10^{11}$	$3.80\ 10^{18}\pm 6.70\ 10^{17}$
90	$1.50 \ 10^{12} \pm 2.76 \ 10^{11}$	$3.56\ 10^{18}\pm 5.93\ 10^{17}$

 Tabla 9. Pendientes obtenidas del ajuste para cada potencial de anodizado y número de portadores de carga obtenidos a partir de dichas pendientes.

El número de portadores obtenidos, disminuye con el potencial de anodizado como puede observarse en la Tabla 9 y en la Figura 19, lo que puede atribuirse a un crecimiento en la película del óxido y una disminución de los defectos intrínsecos con el potencial de anodizado.



Potencial de anodizado (V)

Figura 19. Dependencia del número de portadores Nd con el potencial de anodizado obtenido con el análisis Mott–Schottky.

5.2.1.3. Curvas de polarización anódica

En la Figura 20 se muestran los resultados de las curvas de polarización para todas las condiciones de anodizado en comparación con la aleación sin anodizar, ensayadas en solución de bórax 0.1 mol/L. Previo a cada medida se midió el potencial de circuito abierto y el mismo se encuentra entre 0 y 0.2 V para las muestras anodizadas. Puede observarse quelas muestras anodizadas presentan un intervalo de potencial amplio en el cual la densidad de corriente, si bien presenta un aumento gradual con el potencial, permanece en valores pequeños. Este comportamiento, característico de la condición pasiva de superficie anodizadas, ya ha sido previamente observado para circonio puro [32]. Por su parte, la superficie metálica pulida presenta una zona lineal que se extiende hasta alcanzar la pasividad a un potencial aproximado de 0.1 V vs ECS. En este punto, se evidencia la formación de un film anódico pasivo. Es de notar que el aumento continuo de la densidad de corriente con el potencial para la muestra desnuda es consecuencia del crecimiento continuo de una película de óxido anódico sobre el circonio durante el ensayo de polarización y no de fenómenos de corrosión generalizada o localizada sobre la superficie. La densidad de corriente de pasividad, se mantuvo por debajo de $1 \ 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ para las muestras anodizadas. Si bien no se observan diferencias muy significativas, las muestras anodizadas a 45, 60 y 75 V son las que mostraron menores densidades de corriente en el intervalo de potenciales analizado en este trabajo. En cambio, para las muestras sin anodizar, la densidad de corriente es dos órdenes de magnitud mayor que las anodizadas y su Ecorr es más negativo que las mismas, lo que indica que el anodizado como

tratamiento superficial, generó óxidos anódicos sobre la superficie capaz de proteger al metal de la corrosión.



Figura 20. Curvas de polarización anódica de las muestras ensayadas en bórax.

El análisis cualitativo del conjunto de los resultados permite observar que los óxidos formados presentan disminución del Ceff y de R1, aumento del espesor y disminución del número de portadores con el potencial de anodizado aplicado. Las variaciones observadas en el Ceff de la capa de óxido no son altamente significativas y probablemente se encuentren afectadas por las contribuciones contrapuestas de la variación en el espesor del óxido y por un aumento en la cantidad de defectos macroscópicos (que redunda en la disminución de R1) en la capa a altos potenciales como se observa por SEM. La cantidad portadores del óxido, aunque baja con el potencial, no sería controlante frente la generación de defectos macroscópicos al potencial más alto que se presenta en este trabajo.

5.2.3. Comportamiento electroquímico en SBF

5.2.3.1. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Se seleccionaron los tres potenciales de anodización mayores para estudiar la respuesta electroquímica de los mismos en solución fisiológica simulada (SBF). El ambiente fisiológico es un ambiente hostil, ya que, entre otros, contiene alta concentración de iones cloruro, que es una de las especies más agresivas para la mayoría de los metales.

Para cada uno de los potenciales de anodizado se realizaron las curvas de polarización anódica y los ensayos EIS por duplicado. El tiempo de estabilización del potencial de corrosión (al igual que en bórax) fue de una hora para las muestras anodizadas y una hora y media para las muestras sin anodizar. Los resultados fueron repetitivos en todos los casos.

En la Figura 21a y 21b se presentan los gráficos de Nyquist y Bode para las muestras anodizadas a 60, 75 y 90 V y su comparación con la aleación sin anodizar. Se puede observar del gráfico de ángulo de fase en vs Log (f) una inflexión más marcada en comparación con las curvas obtenidas en bórax, una disminución del ángulo de fase a frecuencias bajas y un comportamiento capacitivo solo a altas frecuencias. La resistencia total del sistema que se observa en el gráfico Log (Z) vs Log (f) es semejante para todas las muestras anodizadas con pequeñas variaciones en los parámetros de ajuste. Los tres potenciales de anodizado muestran grandes variaciones en su respuesta en comparación con la muestra sin anodizar con la aparición de dos contantes de tiempo claras para las anodizadas.



Figura 21.a) Gráficos de Nyquist; b) gráfico de Bode para las muestras ensayadas en SBF.

Al igual que los resultados obtenidos en el ensayo EIS en bórax, las curvas obtenidas en SBF se ajustaron utilizando software Z-view [45], con el mismo circuito equivalente. En la Figura 22 se presenta la variación de R1 (valores de resistencia del electrolito en los poros del óxido asociado a la magnitud de defectos en el óxido) en función del potencial de anodizado y se observa que no hay diferencias significativas en este parámetro para las muestras en contacto con SBF. Por su parte, se ve una disminución de este parámetro respecto a la solución de bórax, indicando que esta solución es agresiva para la película superficial formada en ácido fosfórico. Esto mismo se observa cuando se extrapola la impedancia total a frecuencia cero, donde la condición a 75 V presenta mayores valores de impedancia total que las de 60 y 90 V pero todas

son menores que sus respectivas en SBF dando cuenta dela mayor penetración del electrolito en las películas pasivas.



Figura 22. Resistencia del electrolito en el interior de los poros, R1, en función del potencial de anodizado.



Figura 26. Módulo de impedancia total, Ztotal, en función del potencial de anodizado.

La estimación de la capacidad efectiva y el espesor no se realizó para las curvas obtenidas en SBF, ya que la inmersión en dicha solución conduce en general a la formación de compuestos como fosfatos de calcio y apatita sobre la superficie del metal y el cálculo de la capacidad efectiva carecería de validez alguna.

5.2.3.3. Curvas de polarización anódica

En la Figura 27 se muestran las curvas de polarización para el material anodizado y su comparación con el sin anodizar. Puede observarse que existe un desplazamiento hacia potenciales positivos del potencial de corrosión para las muestras anodizadas y que, al igual que en bórax, se presenta una zona lineal hasta un potencial de 0.1 V para las muestras sin anodizar, punto donde se alcanza la pasividad de la aleación. Los potenciales de corrosión de las muestras anodizadas se encuentran alrededor de 0.1 V lo cual se repitió para el duplicado de cada curva. Existe una diferencia marcada entre el comportamiento de la muestra sin anodizar y las anodizadas, donde las densidades de corriente se corren dos órdenes de magnitud más bajas para las anodizadas debido a la formación de la película pasiva. Si se compara el comportamiento en bórax y en SBF puede verse que existe un aumento en las densidades de corriente, ya que la SBF es una solución más agresiva. Del análisis de las curvas de polarización se observa que, si bien no hay diferencias muy significativas, la condición que presenta menores densidades de corriente es la anodizada a 75 V.



Figura 27. Curvas de polarización anódica de las muestras ensayadas en SBF.

6. Impacto económico del proyecto

Los problemas articulares afectan a más del 50 % de la población mayor de 50 años y se pronostica que este número se incrementara para el 2050 conforme aumenta la expectativa de vida. Actualmente, hay 10 millones de argentinos mayores de 50 años; en el 2050 serán 19,5 millones (datos de la Fundación Internacional de Osteoporosis (IOF)). Según estadísticas de la Sociedad Argentina de Osteoporosis del 2010, hay una fractura de cadera cada 24 minutos; es decir, casi 22.000 por año. Esta cifra aumentará en 2050 ya que se estima que se pasará a 63000 (170 por día). Una de las principales causas de este incremento, es el aumento de expectativa de vida de la población que hoy. En Argentina la esperanza de vida al nacer es de 77 años y se espera que sea 82 años en 2050.

La factibilidad de uso de este material desde el punto de vista económico está dado por la relación costo/calidad respecto a sus competidores directos en el mercado. Para hacer una primera aproximación a este punto se van a analizar como posibles piezas implantables a los vástagos de prótesis de cadera y se compararán con los implantes de TiGr5 con grabado ácido, que son los que se encuentran más difundidos en el mercado local. Considerando la estimación de reemplazos para el año 2050, con un valor de mercado para los vástagos de las prótesis de USD 850 (Fuente Tecnoprot Mar del Plata), el volumen de negocio es de USD 53.550.000. Si se aspira a reemplazar el 15% del mercado, el volumen del mismo ascendería a USD 8.032.500.

Los costos directos e indirectos asociados a la producción representan aproximadamente el 10% del valor de venta facturado según OPEX, es decir USD 803.250. El ZrNb como posible reemplazo del TiGr5 y la modificación superficial propuesta representan un ahorro del 10 % del costo de producción.

Si bien estos valores no son significativos en cuanto a la reducción de los costos, la diferencia sustancial radica en los beneficios técnicos que aporta el nuevo material y su tratamiento, debiendo ganar su espacio en el mercado por la calidad de la prestación.

7. Conclusiones- Principales resultados

En el presente trabajo se planteó modificar la superficie de una aleación de Zr-2.5%Nb por medio de la técnica de anodizado a distintos potenciales, en solución de H_3PO_4 . Se caracterizaron los óxidos anódicos a través de diferentes técnicas de caracterización superficie y se relacionaron las propiedades con el comportamiento electroquímico de los mismos en un medio donde la solubilidad de los óxidos es mínima y en un medio potencialmente agresivo para la aleación. Para que esta aleación pueda ser usada como biomaterial el desarrollo de una película protectora estable es de vital importancia para asegurar su futura funcionalidad en ensayos *in vivo*. Con base en los objetivos propuestos, pueden resumirse los resultados obtenidos:

- Las muestras de Zr-2.5%Nb anodizadas a 30, 45, 60, 75 y 90 V presentaron colores característicos y reproducibles. A medida que se modificó el potencial de anodizado, se observó que la superficie de la aleación cambió, relacionado con la interferencia de la luz en óxidos de diferentes espesores. La técnica de análisis de color puede utilizarse como un método simple de control de calidad siempre que las condiciones superficiales, y de proceso sean constantes.
- Los óxidos formados sobre la aleación Zr-2.5%Nb anodizada presentan una estructura cristalina que puede ser asignada a la fase monoclínica de la circona. No se encontraron evidencias de fosfatos provenientes del ácido fosfórico, ni las señales características del óxido de niobio.
- En las imágenes SEM se observó la morfología de los óxidos formados, evidencia de las líneas de pulido mecánico en la preparación de las muestras y defectos en los óxidos a mayores potenciales de anodizado.
- Los resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos en bórax, mostraron grandes diferencias entre las propiedades electroquímicas del Zr-2.5%Nb anodizado con respecto a la aleación sin anodizar. Se observó que las muestras anodizadas generaron un efecto barrera más eficiente en relación a las muestras sin anodizar, ya que las impedancias totales de los sistemas aumentaron y las densidades de corriente observadas en las curvas de polarización disminuyeron dos órdenes de magnitud. Además, se determinó por EIS que el óxido presenta una estructura de doble capa. A partir de Mott–Schottky se determinó que los óxidos formados para todas las condiciones de anodizados son semiconductores tipo n. El número de portadores disminuyó con el potencial de anodizado.
- Del modelado de las curvas obtenidas del ensayo EIS, se observó que los óxidos formados presentaron una disminución del Ceff y de R1 y un aumento del

espesor. La variación observada en Ceff probablemente se vio afectada por contribuciones contrapuestas de la variación en el espesor del óxido y el aumento de defectos macroscópicos observados en las imágenes SEM a altos potenciales.

• Los óxidos formados por anodizado presentan menor resistencia en SBF que en bórax, sin embargo, las muestras anodizadas presentan en todas las condiciones mayor resistencia a la corrosión que las muestras sin anodizar.

Los resultados *in vitro* realizados indican que a partir del anodizado de Zr-2.5%Nb se forma una capa superficial de óxido protector que mejora la resistencia a la corrosión de la aleación, resultando factible su uso como potencial material para la fabricación de implantes permanentes en esta primera etapa de estudio. Es necesario luego que se cumplan con los requerimientos de largos tiempos de inmersión, de estudios *in vitro* en cultivos celulares y en modelos *in vivo* que no forman parte de este trabajo.

8. Trabajo a futuro

- ✓ Realizar estudios electroquímicos a tiempos mayores de inmersión en SBF.
- Realizar estudio de deposición de hidroxiapatita como posible indicador de bioactividad.
- ✓ Realizar estudios de adhesión, proliferación y morfología de células de linaje osteoblástico.
- ✓ Realizar ensayos *in vivo* con animales pequeños de laboratorio con las condiciones que han pasado exitosamente los test *in vitro*.

9. Referencias

- D.F. Williams Proceeding of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials, Chester, England, (1986).
- [2] O. Peitl, E.D. Zanotto, L.L. Hench, High bioactive P2O5-Na2O-CaO-SiO2 glassceramic, J Non-Cryst Solids. 292 (2001) 115.
- [3] J. Wilson, World Biomaterials Congresses 1980-1992, J Applied Biom, 4 (1993) 103.
- [4] L. Hench, J.M. Polak, Third-Generation Biomedical Materials, Body Building: The Bionic Human. Vol 295 (2002) 1014.
- [5] J.A. Puértolas Zaragoza, Biomateriales para el hombre biónico del futuro, Zaragoza (2008).
- [6] E. Marchetti, O. May, J. Girard, H. F. Hildebrand, H. Migaud, G. Pasquier. Biomateriales en cirugía ortopédica, Elsevier, E-044-012.
- [7] C. Fabres, Técnicas del futuro: ingeniería de tejidos y uso de células madre en medicina reproductiva, Rev. Med. Clin. Condes. 21 (3) (2010) 488.
- [8] E. M. Gaviria, Biometales, Mercado Potencial para el Sector Metalmecánico, Me. Actual. (2012) 22-28. http://www.metalactual.com/.
- [9] Elementos de la tabla periódica y sus propiedades, (s,f). http://elementos.org.es.
- [10] A. Michaelis, Valve Metal, Si and Ceramic Oxides as Dielectric Films, Advances in Electrochemical Science and Engineering. Vol. 10 (2005) 1.
- [11] M. Innocenti, R. Civinini, The 5-year Results of an Oxidized Zirconium Femoral Component for TKA, Clinical Orthopaedic Related Research.468 (2010) 1258.
- [12] A. Gomez Sanchez, J. Ballarre, J.C. Orellano, G. Duffó, S. Ceré, Surface modification of zirconium by anodisation as material for permanent implants: *in vitro* and *in vivo* study, J Mater sci: Mater Med. 24 (2013) 161.
- [13] I.V. Branzoi, M. Iordocb, M. Codescub, Electrochemical studies on stability and corrosion resistance of new zirconium-based alloys for biomedical application, Surf.ace Interface Analysis, (2008) 167.
- [14] R. Tewari, D. Srivastava, J.K. Chakravarty, Microstructural evolution in zirconium based alloys, J. Nucl. Mater. 383 (2008) 153.
- [15] M. Navarro, A. Michiardi, O. Castaño, J.A. Planell, Biomaterials in orthopaedics-Review, Journal of the Royal Society Interface. 5 (2008) 1137.

- [16] S. Y. Yu, J.R. Scully, Corrosion and Passivity of Ti-13%Nb-13%Zr in Comparison to other Biomedical Implant Alloys, Corros. 53 (1997) 965.
- [17] L.W. Hobbs, V.B. Rosen, S.P. Mangin, M. Treska, G. Hunter, Oxidation Microstructures and Interfaces in the Oxidized Zirconium Knee, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2 (2005) 221.
- [18] J.K.L. Lee, K. Maruthainar, N. Wardle, F. Haddad, G.W. Blunn, Increased force simulator wear testing of a zirconium oxide total knee arthroplasty, Knee. 16 (2009) 269.
- [19] Y. Okazaki, E. Gotoh, T. Manabe, K. Kobayashi, Comparison of metal concentrations in rat tibia tissues with varius metallic implants, Biomaterials, 25 (2004) 5913.
- [20] K.S. Katti, Biomaterials in total joints replacement, Colloids and surface B, 39 (2004) 133.
- [21] J. Woodman, J. Black, D.Nunamaker, Release of cobalt and nickel from a new total finger joint prosthesis made of vitallium, J Biomed Mater Res. 17 (1983) 655.
- [22] D.A. Jones, Principles and prevention of Corrosion, Macmillan Publishing Company USA, (1992).
- [23] B. Kasemo, Biocompatibility of titanium implants: surface science aspects, The Journal of Prosthetic Dentistry. 49 (1983) 832.
- [24] I. Lima, M.L.F. Fartias, N. Peregoni, D. Rosenthal, J.T.D. Asssi, M.J. Anjos, R.T. Lopes, Micro Imaginga nalysis for osteoporosis assessment, (2009).
- [25] P.I. Branemark, B.O. Hansson, R. Adell, U. Breine, J. Lindstrom, O. Hallen, A. Ohman, Osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. Experience from a 10year period, Scand. J. Reconstr. Surg. Suppl. 16 (1977) 1-32.
- [26] S.E. Rodil, Modificación superficial de biomateriales metálicos, Rev. Latinoam. Metal. Y Mater. 29 (2009) 67.
- [27] F. Trivinho-Strixino, F.E.G. Guimaraes, E.C. Pereira, Zirconium oxide anodic fimls: Optical and structural properties. Chemical PhysicsLetters. 461 (2008) 82.
- [28] E.M.Patrito, V.A Macagno, Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of anodic zirconium oxide films,Part I: Elipsometry, JournalofElectroanalyticalChemistry. 371 (1994) 59.
- [29] C. Wulfman, M. Sadoun, M. Lamy de la Chapelle, Interest of Raman spectroscopy for the study of dental material: The Zirconia Example, El sevier. 31 (2010) 257.
- [30] G.W. Walter, a review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metal, Corrosion Science, (1986) 681-703.

- [31] Spetroscopy, Basics of Electrochemical Impedance. GamryInstrument: ApplicationNotes.(s.f). https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedancespectroscopy.
- [32] A. Gomez Sanchez, M. Katunar, W. Schreiner, G. Duffó, S. Ceré, D. J. Schiffrin, Structure and Dielectric Properties of Electrochemically Grown ZrO2 Films, ActaChim. Slov.61 (2014) 316.
- [33] E. M.Patrito, V.A. Macagno. Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of anodic zirconium oxide films, Journalof Electroanalytical Chemistry. 375 (1994) 203.
- [34] M.E. Orazem, B. Tribollet, J.B. Jorcin, N. Pebere, CPE analysisby local electrochemicalimpedancespetroscopy, Electrochimica Acta. 51 (2006) 1473.
- [35] F.A. Filippin, E. Santos, L.B. Avalle, Evaluación de las propiedades semiconductoras de la película de óxido de titanio sobre el sustrato vidrio/Ti/TiO2 en una solución ácida diluida. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad Nacional de Catamarca, (2017).
- [36] R. Holt, P. Zhao, Micro-texture of extruded Zr-2.5Nb tubes, J. Nucl. Mater. 335 (2004) 520.
- [37] S.T. Amaral, E.M.A. Martini, I.L. Muller, An attempt of experimental separation of the potentiodynamic anodic peaks of iron in alkaline solutions and application of the ohmic model for passive film growth, Corrosion Science. 43 (2001) 853.
- [38] F. Di Quarto, K. Doblhoper, H. Gerischer, Instability of anodically formed TiO2 Layer, Electrochimica Acta. Vol 23 (1978) 195
- [39] T. Kokubo, H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, Biomaterials. 27 (2006) 2907.
- [40] S. Preusser, U.Stimming, K.Wippermann, An optical and electrochemical investigation of ZrO2 thin films (from NM to MM thickness), Electrochim, Acta. 39 (1994) 1273.
- [41] J. L. Delplancke, M. Degrez, A. Fontana, R. Winand, Self-colour anodizing of titanium, Surf. Technol. 16 (1982) 153-162.
- [42] Y.T. Sul, C.B. Johansson, Y. Jeong, T. Albrektsson, The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes., Med. Eng. Phys. 23 (2001) 329-46.

- [43] B. Cox, Factors Affecting the Growth of Porous Anodic Oxide Film on Zirconium, J. Electrochem. Soc. 117 (1970)654.
- [44] R. F. Brandão, R. L. Quirino, V. M. Mello, A. P. Tavares, A. C, Peres, F. Guinhos, J.C. Rubim, P.A. Z. Suarez, Braz.Chem. Soc, Vol. 20 No.5(2009) 954-966.
- [45] Zplot for Windows, Electrochemistry, Impedance Software Operating Manual, Part 1. Scribner Ass. Inc. Southern Pines, North Carolina, U.S (2008).
- [46] A.D. Modestov, A.D. Davydov, Oxidizing Valve Metals: Effect of Electronic Properties of the Oxide Films, Russian Journal of Electrochemistry. Vol.20 No.10 (2000) 1137.